

PbS, CdSe 混合蒸着膜の光電特性

(混合比変化と斜方向蒸着)

山口 勝也*

Photoelectrical Characteristics of PbS, CdSe Mixed Vapour Deposit Film

(Variation of Mixing Rate and Oblique Evaporation)

Katsuya YAMAGUCHI

Abstract

The weight mixing rate of PbS and CdSe in PbS-CdSe mixed vapour deposit layers has been varied. The spectral response of each photovoltaic layer is obtained experimentally. As the weight mixing rate of PbS is increased, the sensitivity in a near infrared region is improved. By oblique evaporation, photoelectromotive force appears even when the evaporation substrate used is a plane glass plate.

1. 緒言

筆者は先にPbSとCdSeを重量比1:1の割合で混合したものを蒸着試料としてすりガラスのすり面に真空蒸着を行ない、空気雰囲気にて適当な加熱処理を施して光起電力セルとしたものを光起電力特性について報告したが、PbSとCdSeの混合重量比を種々変化させた場合のセルの分光感度特性の変化およびPbS, CdSe混合斜方向蒸着膜の光電特性についてしらべた結果について報告する。

2. 混合比変化による分光特性の変化

用いた試薬は純正化学株式会社製のPbS(粉末)と堺化学工業株式会社製のCdSe(粉末)で一定重量比の両者を磁器製乳びちに入れ、同じく磁器製の混合棒でよくかくはんして混合したものを蒸着試料とし、一回の蒸着には約10mgの蒸着試料を用いた。

PbS対CdSeの混合重量比は(4:1), (3:1), (2:1), (1:1), (1:2), (1:3), (1:4)とし、蒸着の下地には厚さ1.5mmの窓用すりガラスおよび透明平滑ガラスを7.5cm×2.5cmの大きさに裁断したものを化学的に洗浄(重クロム酸カリと濃硫酸

の混液を使用)して用いた。

真空度 5×10^{-5} mmHgにてモリブデン・ボートを用いて蒸着を行ない蒸着下地は加熱も冷却もしていない。

Table 1に実験に供した試料を示す。

PbS対CdSeの混合比が(1:2), (1:3), (1:4)である場合、つまりCdSeの方がPbSに対して重量比が大きい場合には、混合比(1:2)で蒸着下地にすりガラスを用いた場合電球テスト²⁾によつて微小な光起電力(約30mV)を観察し得たのみで他の場合光起電力はほとんど全く観察されず、下地が平滑ガラスである場合の光導電も非常に感度が悪かつたのでCdSeの方が重量比が大きいものは全例測定の対象になつていない。

Fig. 1に1M-F7の分光感度特性を示し、Fig. 2に2M-F7の分光感度特性を示す。更にFig. 3に3M-F5の分光感度特性を示し、Fig. 4に4M-F3の分光感度特性を示す。PbSの混合重量比が増すにつれて分光感度のピークが長波長側に移り、近赤外領域の感度が向上するのが知られた。

またFig. 5に1M-P3の分光感度特性を示し、Fig. 6に2M-P3の分光感度特性を示す。更にFig. 7

* 応用物理教室

Table 1 Specimens

混 合 比 PbS : CdSe	蒸 着 基 板	試 料 名	動 作 の 種 類	受 光 面 面 積 (mm ²)	寸 法 (mm)
4 : 1	すりガラス	4 M-F 3	光 起 電 力	200	25×10×1.5
	平滑ガラス	4 M-P 3	光 導 電	200	25×10×1.5
3 : 1	すりガラス	3 M-F 5	光 起 電 力	200	25×10×1.5
	平滑ガラス	3 M-P 2	光 導 電	200	25×10×1.5
2 : 1	すりガラス	2 M-F 7	光 起 電 力	200	25×10×1.5
	平滑ガラス	2 M-P 3	光 導 電	200	25×10×1.5
1 : 1	すりガラス	1 M-F 7	光 起 電 力	200	25×10×1.5
	平滑ガラス	1 M-P 3	光 導 電	200	25×10×1.5

に 3 M-P 2 の分光感度特性を示し, Fig. 8 に 4 M-P 3 の分光感度特性を示す. 光導電の場合においても PbS の重量比が増すにしたがって感度ピークが長波長側に移り, 同時に近赤外部の感度が向上してくるのがわかる.

蒸着基板が平滑ガラスの場合(光導電)には基板がすりガラスの場合(光起電力)よりも混合比の変化による分光特性の変化が著しいのがわかる.

3. 斜 方 向 蒸 着

PbS 対 CdSe の混合重量比が (4 : 1) の試料 (4 M 試料と称することにする. 以下 (3 : 1), (2 : 1), (1 : 1) の各混合比の試料を, それぞれ 3 M, 2 M, 1 M の試料と称することにする) を用いて斜方向蒸着を行なった場合の結果について述べることにする.

Fig. 9 に 斜 方 向 蒸 着 の 概 要 を 示 す. 蒸 着 基 板 に は 透 明 平 滑 ガ ラ ス 板 と, す り ガ ラ ス 板 と を 用 い (寸 法 は 前 節 の 場 合 と 同 じ), 蒸 発 ポ ー ト の 直 上 方 9 cm の 所 に 斜 め に 保 持 して 蒸 着 を 行 な っ た.

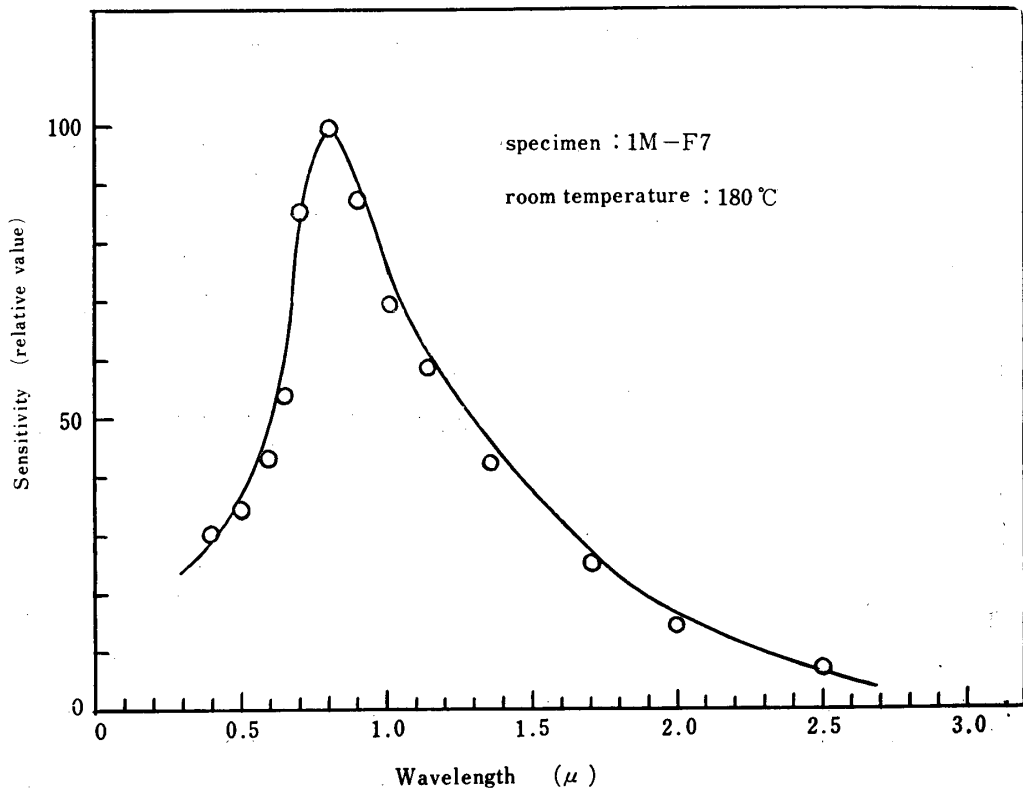


Fig. 1 Spectral response (1)

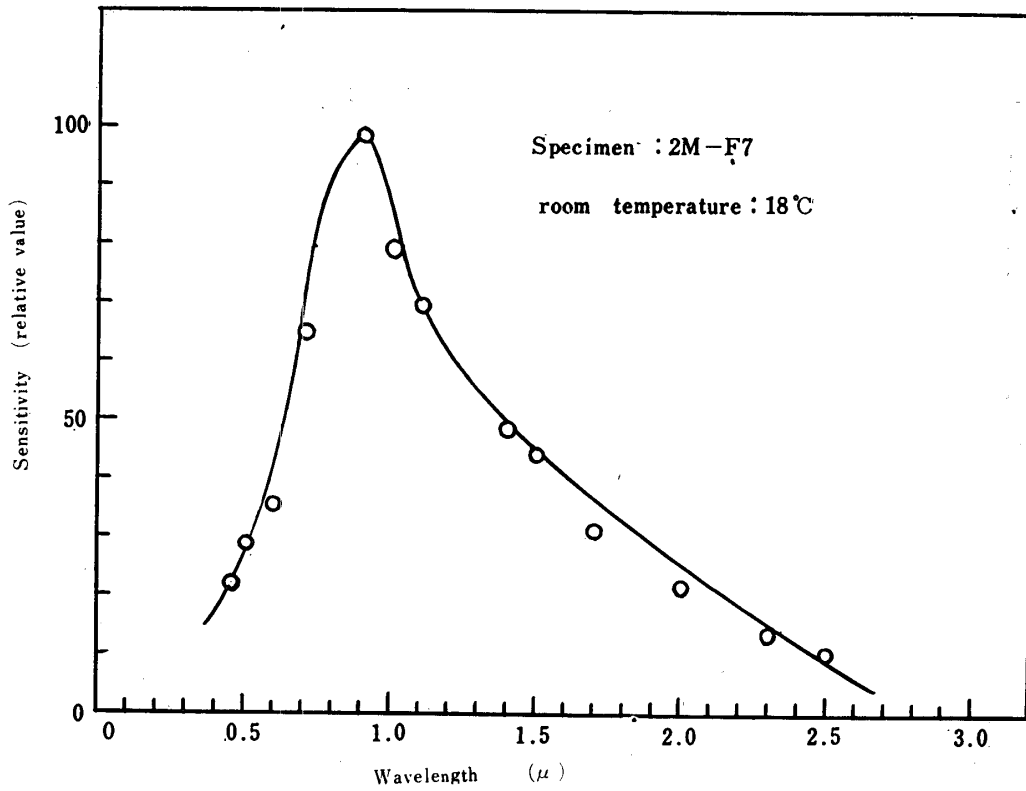


Fig. 2 Spectral response (2)

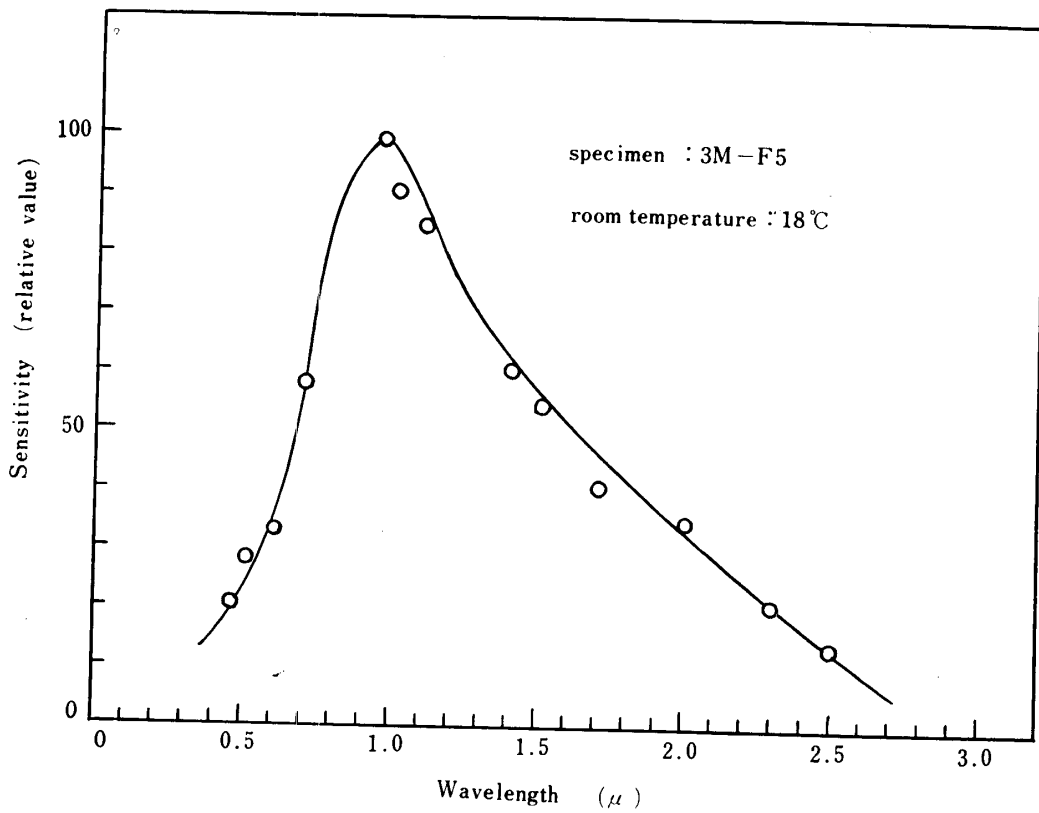


Fig. 3 Spectral response (3)

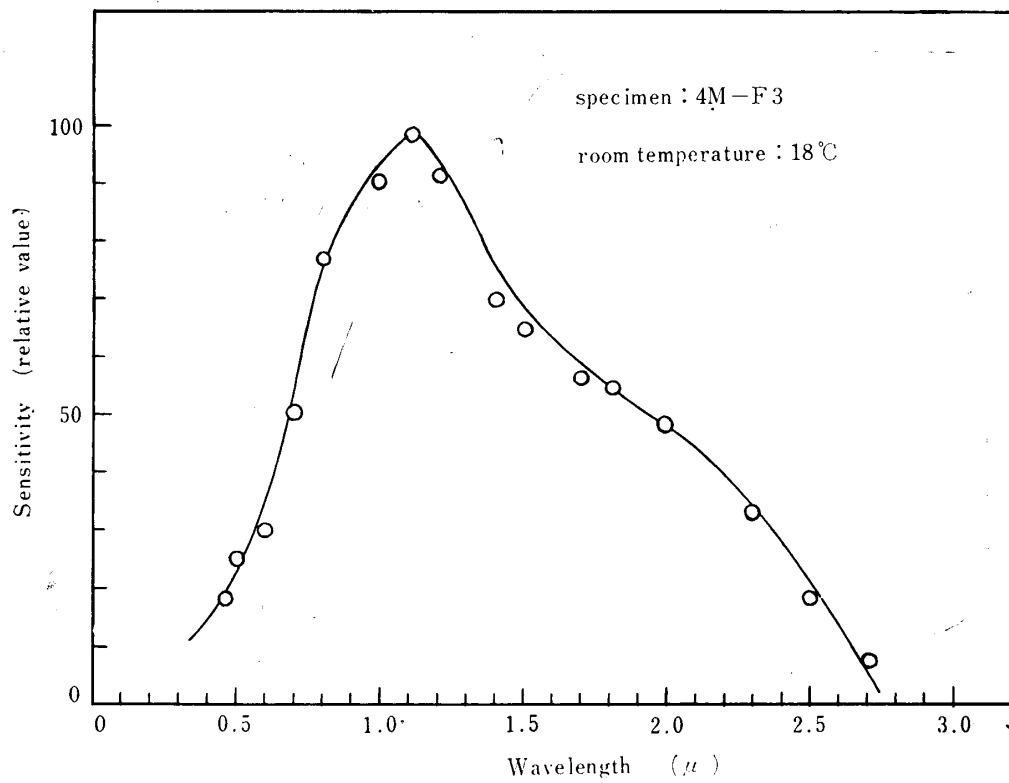


Fig. 4 Spectral response (4)

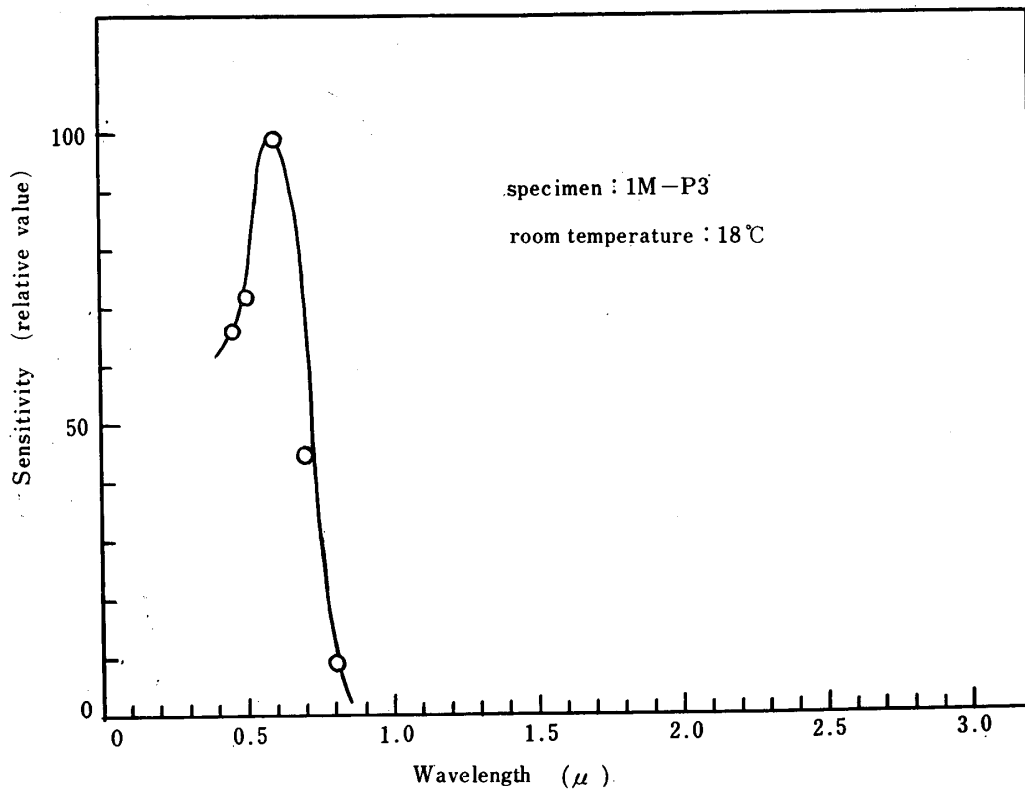


Fig. 5 Spectral response (5)

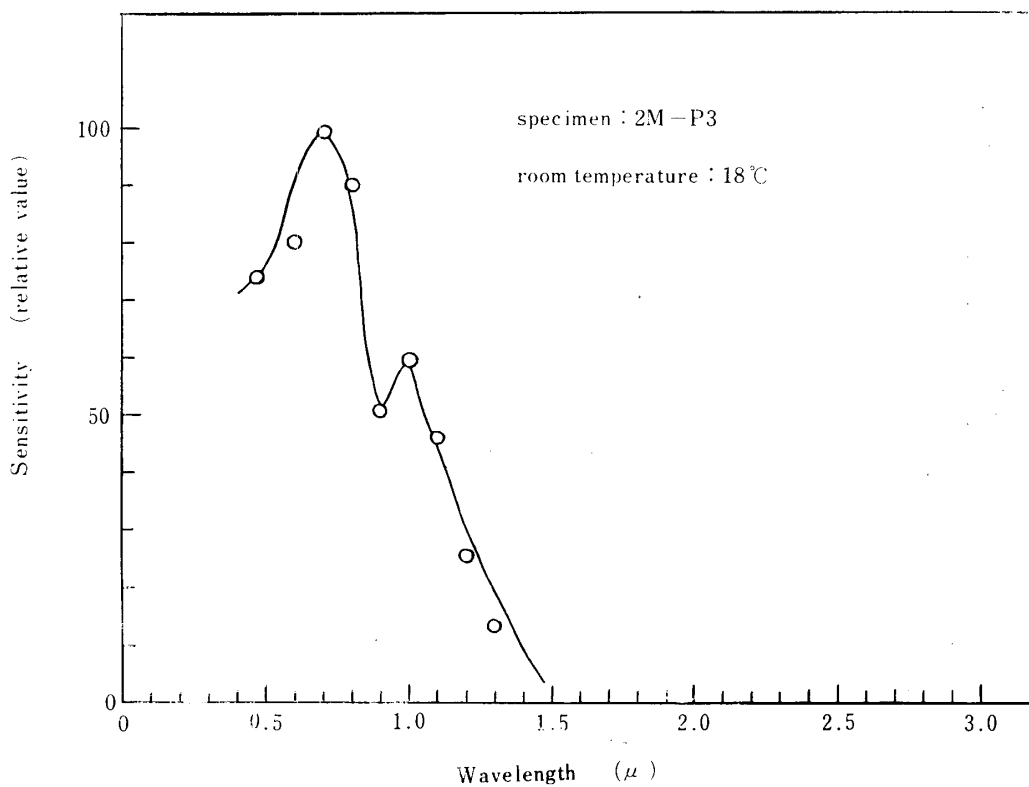


Fig. 6 Spectral response (6)

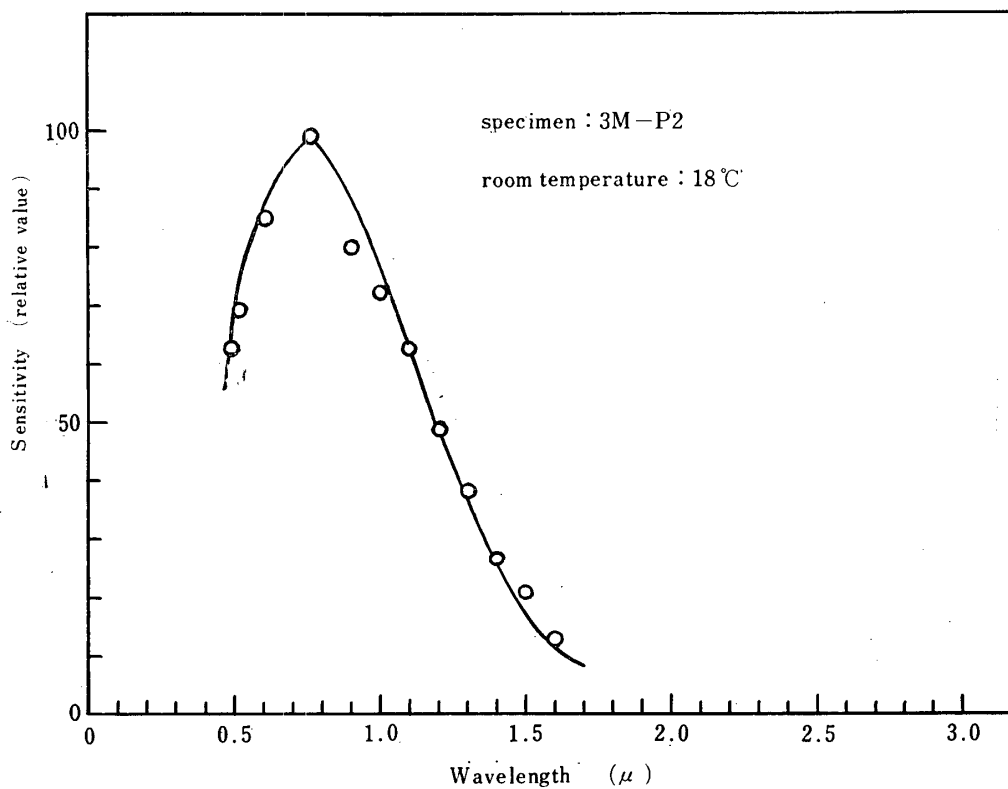


Fig. 7 Spectral response (7)

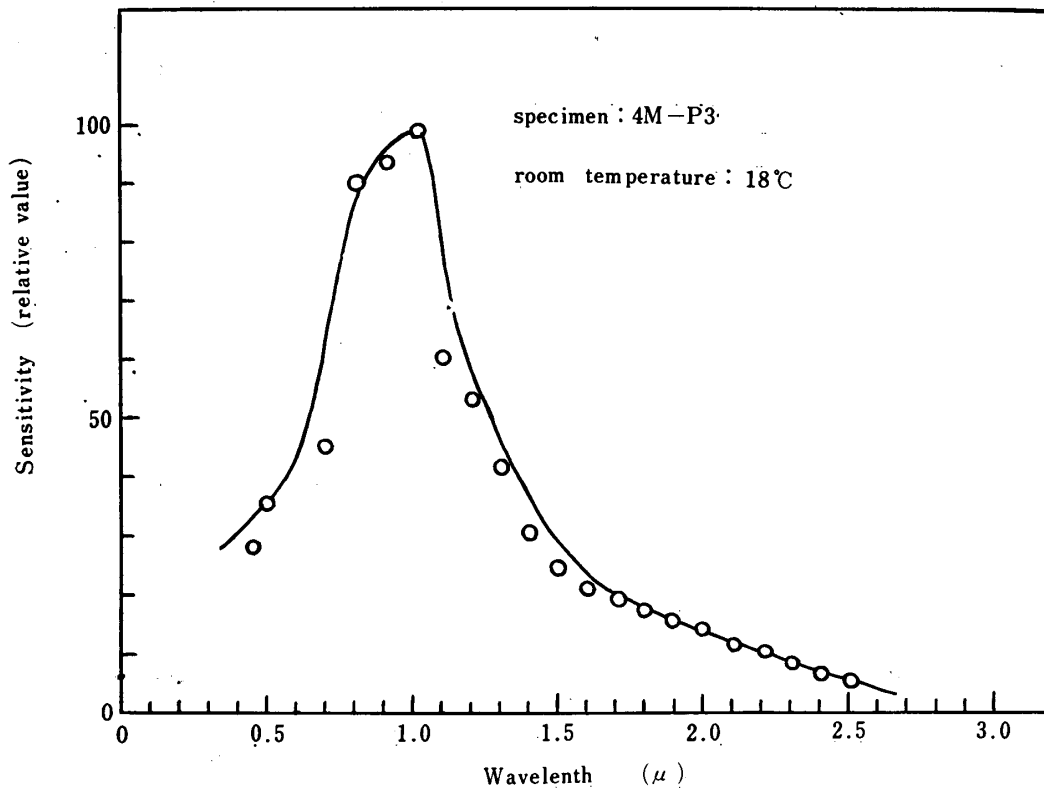


Fig. 8 Spectral response (8)

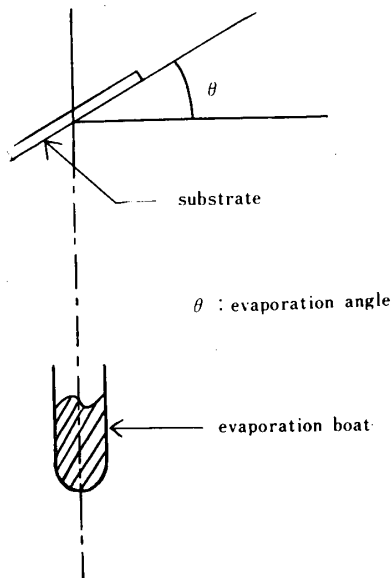


Fig. 9 Oblique evaporation

Fig. 9 に示す蒸着角 (θ°) を種々 ($10^\circ \sim 80^\circ$) 変化して蒸着を行なったが蒸着下地がすりガラスのすり面の場合、蒸着角度と試料(寸法、受光面々積は Table 1 に示したものと同一) の光起電力の電球テストによる成績との関係を Fig. 10 に示す。

また蒸着下地に透明平滑ガラス板を用いた場合の結

果を Fig. 11 に示す。

Fig. 10. から明らかなごとく、蒸着下地にすりガラスのすり面を用いた場合には θ が $10^\circ \sim 60^\circ$ の範囲で光起電力が観察された。また Fig. 11 から知られるごとく蒸着下地に平滑ガラスを用いた場合には、 θ が $30^\circ \sim 5^\circ$ の範囲で光起電力の生起が観察され、特に $\theta = 40^\circ$ の場合に著しいことが知られる。

蒸着下地が平滑ガラスの場合、 $\theta = 0^\circ$ つまり普通の蒸着では電球テストによる光起電力の生起は見られなかったのであるが、斜方向蒸着を行なうことにより蒸着下地が平滑ガラスでも光起電力を生起させることができた。

Fig. 12 に斜方蒸着膜の分光感度特性を示す。それぞれ 4M-P3 および 4M-F3 の分光感度特性に類似しており、斜方向蒸着したことが分光感度特性に有意の影響を与えているとは考えられない。

4. 考 察

PbS, CdSe 混合蒸着膜において PbS と CdSe の混合重量比を種々変化させて分光感度特性をしらべた結果、蒸着下地にすりガラス、平滑ガラスのいずれを用いた場合においても、PbS の重量比が大きくなるに従

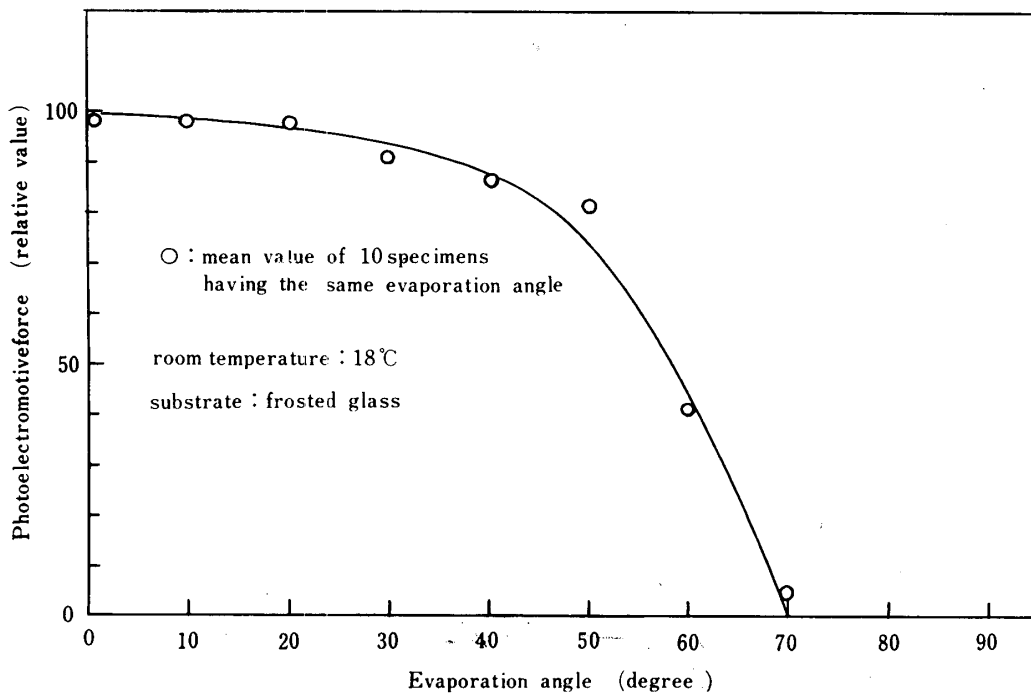


Fig.10 Photoelectromotiveforce versus evaporation angle (1)

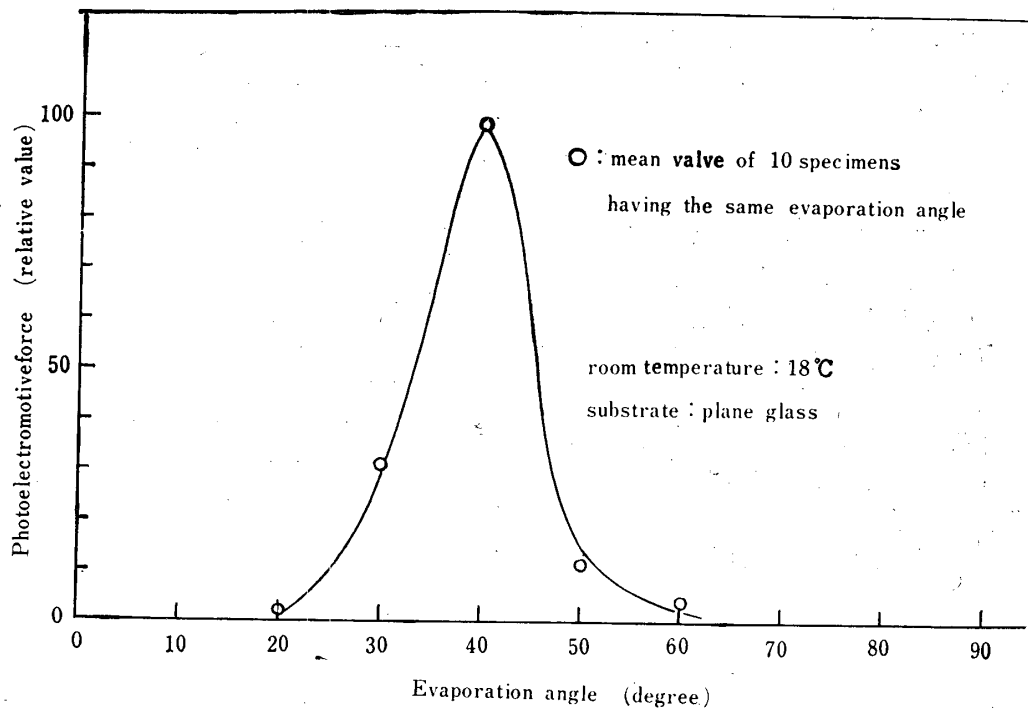


Fig.11 Photoelectromotiveforce versus evaporation angle (2)

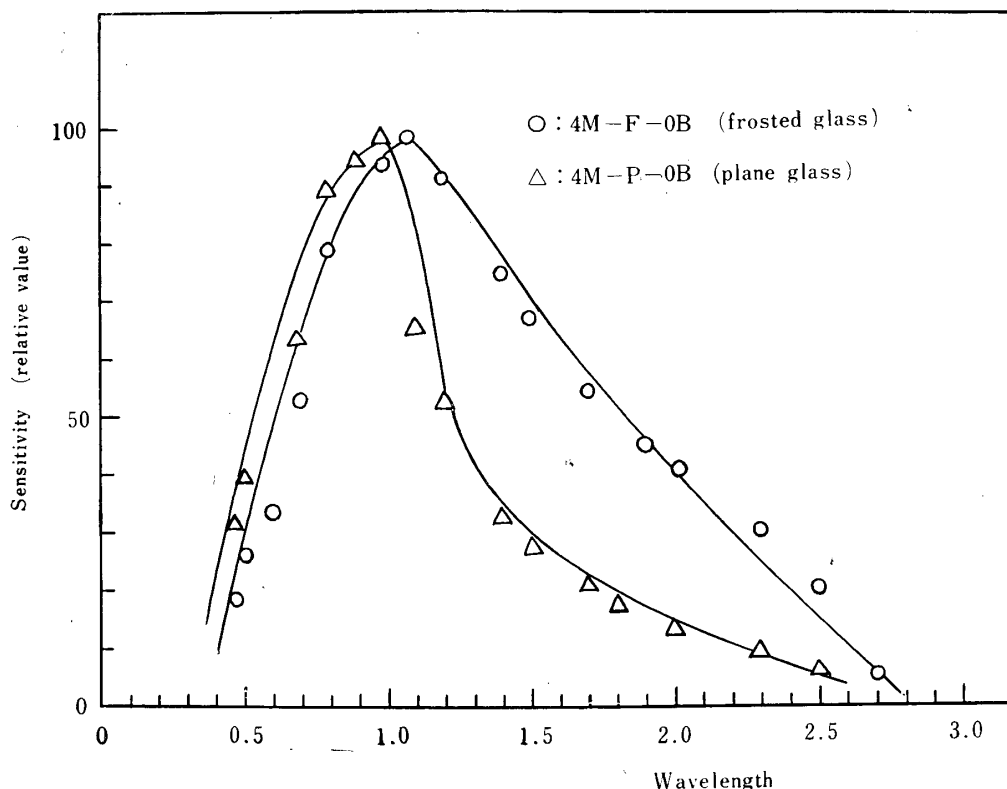


Fig.12 Spectral response (9)

って分光感度のピークが長波長側に移動し、また長波長側の感度が改善されている。ただしこの傾向の程度は下地が平滑ガラスの場合、下地がすりガラスの場合よりも著しい。また下地がすりガラスの場合にはPbSの混合比が小さい場合にも長波長側の感度が良いのが知られた。

筆者は先に発表した論文³⁾においてPbS, CdSe混合蒸着膜のモデルを蒸着下地が平滑ガラスの場合(同論文 Fig. 8 (a))とすりガラスの場合(同論文 Fig. 8 (b))とについて示し、混合比が同一で蒸着下地が異なる場合(平滑ガラスとすりガラス)の分光感度特性の相違を、膜構造が異なることに起因するPbS粒子の酸化の程度の差がその原因であると説明したが、すでに筆者が発表した⁴⁾ごとくすりガラスのすり面上にCdSeのみ蒸着した場合には、光導電のみ観察されたことも考慮するとつぎに述べるごとく考えることができる。

(1) CdSeは蒸着下地のいかににかかわらず光導電のみ生起させる。

(2) PbSは蒸着下地がすりガラスの場合には光起電力を生起させ、蒸着下地が平滑ガラスの場合には光導電を生起させる。

(3) 蒸着下地がすりガラスの場合PbSと混在しているCdSeは光導電のみ生起させ、観察される光起電力

はPbSにより生起させられたものである。

(4) そのため蒸着下地がすりガラスの場合混合比変化による分光感度特性の変化が、蒸着下地が平滑ガラスの場合ほど大きくなく、しかも全例PbSのそれに近い分光感度特性を示した。

(5) 蒸着下地が平滑ガラスの場合、PbSと混在しているCdSeはPbSとともに光導電を生起させる。

(6) そのため蒸着下地が平滑ガラスの場合、混合比変化による分光感度特性の変化が、蒸着下地がすりガラスの場合より著しく、分光感度のピークを示す波長も0.6μから1.0μまで変化した。

また斜方向蒸着を行なうことにより、蒸着下地が平滑ガラスの場合でも光起電力を生起させることが出来たが、これは斜方向蒸着を行なうことにより、光起電力生起の極性から考えて蒸着膜が既報の如き波状の構造⁵⁾をもつようになったためと考えられる。

5. 結 言

PbS, CdSe混合蒸着膜において両者の混合比を変化させた場合、蒸着膜の分光感度特性がどのように変化するかどうかについてしらべ、その結果について考察した。

またPbS-CdSe混合試料を用いて斜方向蒸着を行な

い得られた結果について述べたが、以上を要約するとつぎに列記するごとくである。

(1) 混合蒸着膜において、PbSの重量比が大きくなるにしたがつて分光感度特性のピークは長波長側に移動し、同時に長波長側の感度も改善された。

(2) この傾向は蒸着下地が平滑ガラスの場合には、蒸着下地がすりガラスの場合より著しかった。

(3) 斜方向蒸着を行なうことにより蒸着下地が平滑ガラスの場合でも、光起電力を生起させることができた。

参 考 文 献

- 1) 山口勝也：山口大学工学部研究報告，18 (1967) (投稿中)
- 2) 山口勝也：山口大学工学部研究報告，18 (1967) (投稿中)
- 3) 山口勝也：山口大学工学部研究報告，18 (1967) (投稿中)
- 4) 山口勝也：山口大学工学部研究報告，18 (1967) (投稿中)
- 5) 山口勝也：山口大学工学部研究報告，18 (1967) (投稿中)

(昭和42年2月25日受理)